

NaZn₁₃型Co系結晶およびアモルファス合金の構造と磁氣的性質

著者	浅田 格
号	2066
発行年	2002
URL	http://hdl.handle.net/10097/10873

氏 名 あさ た かく
浅 田 格
授 与 学 位 博士 (工学)
学位授与年月日 平成15年3月14日
学位授与の根拠法規 学位規則第4条第2項
最 終 学 歴 平成9年3月
東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻博士課程前期課程修了
学 位 論 文 題 目 NaZn_{13} 型 Co 系結晶およびアモルファス合金の構造と磁氣的性質
学 位 審 査 委 員 主査 東北大学教授 深道 和明 東北大学教授 早稲田 嘉夫
東北大学教授 松原 英一郎

論 文 内 容 要 旨

【背景】

1:13 の希土類-遷移金属間化合物は、3d 遷移金属を最も高濃度に関与、20 面体クラスター構造を有する立方晶 NaZn_{13} 型結晶構造を形成する。この化合物系は、アモルファス状態でも結晶と同じ 20 面体クラスター構造を保持する。本研究では、20 面体クラスターの局所構造を含む結晶およびアモルファス合金を 20 面体クラスター合金と呼ぶ。

$\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{13}$ などの Fe 系 20 面体クラスター合金では、大きな磁気体積効果や多様な磁気状態の出現、転移温度の圧力・磁場効果など弱い強磁性特有の性質を持つ。それに対して LaCo_{13} 20 面体クラスター合金は高いキュリー温度を示し、強い強磁性を有する。

この磁性に大きな影響を与える元素として、反強磁性的性質を示す Cr および Mn が挙げられる。Co-Mn 2 元合金では、Mn は平行反平行の磁気モーメントが共存し、周囲の Co の磁気モーメントを減少させる。しかし、これらの合金の Co 高濃度領域では相転移やスピノーダル分解が生じるため、構造に敏感な遍歴電子磁性を議論するためには不適切である。そこで、同じ局所構造で比較することができる 20 面体クラスター合金が適している。このような観点から、 $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x)_{13}$ 、 $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_{13}$ 化合物およびアモルファス合金における 20 面体クラスター構造、置換元素の強磁性状態への影響に注目して研究した。

【実験方法】

試料作製は、結晶およびアモルファス合金について、それぞれアーク溶解法および高速 DC スパッタ法を用いた。結晶試料は、1273 (K)、168 (h) の条件で均質化処理を施した。

構造解析には X 線回折法を用い、置換原子位置を放射光による XAFS 法で決定した。この XAFS 法の測定は、高エネルギー加速器機構物質構造科学研究所放射光施設の BL12C で Mn K 吸収端について測定した。XAFS 理論スペクトルの算出および実験結果へのフィッティング計算には、それぞれ FEFF および Feffit プログラムを用いた。アモルファス合金の構造解析には、Mo $K\alpha$ 線を用いた X 線回折装置を使用した。

磁化測定では、低温から室温までの磁化曲線および熱磁気曲線は SQUID 磁力計を用いて、高温の熱磁気曲線は VSM を用いて測定した。

【実験結果】

●構造解析結果と考察

$\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x)_{13}$ および $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_{13}$ 金属間化合物について、X線回折法による構造解析を行った結果、Cr 化合物は $x = 0.20$ まで、Mn 化合物は $x = 0.22$ まで NaZn_{13} 型結晶構造を保持することが分かった。これら化合物の格子定数は、Co と置換原子の原子サイズ差を反映して増加する。Cr および Mn は Co サイトと置換すると考えられるが、Co サイトには 20 面体クラスターの頂点と中心の 2 種類のサイトがある。そこで、構成元素の吸収端エネルギーと重ならない Mn K 吸収端の XAFS 測定を行い、Mn 原子の置換サイトを決定した。

Fig. 1 には、 $\text{LaCo}_{13-x}\text{Mn}_x$ 化合物の k 空間における XAFS スペクトルを示す。各スペクトルの振幅や周期などの特徴は Mn 濃度に対してほとんど変化していない。この結果は、Mn 原子が組成に依存せず、同じ置換サイトを占有することを示す。これらスペクトルに FEFF および Feffit により理論スペクトルのフィッティング計算を行った結果、Mn 原子は 20 面体クラスターの頂点に位置する Co (II) サイトを占有していることが明らかになった。また、このサイトは結晶学的対称性が低いため、Mn の格子位置は X 線回折より得られる値より僅かに異なる位置にあることがわかった。同じ 3d 遷移金属である Cr 原子についても、20 面体クラスター構造の頂点サイトを占有すると推測される。

アモルファス合金の構造解析では、結晶の構造パラメータを初期値として計算を行った。その結果、 $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x)_{13}$ アモルファス合金は、結晶状態と同じ局所構造を持ち、組成に依存せず同じ構造パラメータを持つことが明らかになった。一方、 $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_{13}$ アモルファス合金は、Mn 原子サイズを反映して、20 面体クラスターのサイズが増大する。これにより、結晶の 20 面体クラスターと比較して歪んだ形状となるが、La-La 間に直接相関が見られないため Mn 高濃度の試料においても 20 面体クラスターを保持している。これら Co 系アモルファス合金の La-Co 間の配位数は、結晶と等しく 24 配位であった。これはアモルファス合金においても、20 面体クラスターが La 原子周囲に結晶と同じく 8 配位していることを示す。

構造解析の結果から、Co 系 20 面体クラスター合金は、結晶およびアモルファス両状態で 20 面体クラスターを基本構造単位として保持していることが明らかになった。アモルファス合金では、20 面体クラスターの局所環境に揺らぎが導入されたアモルファス構造を持つ。この結果は、ほぼ同じ局所環境において磁気的性質の比較が可能であることを示す。

●結晶化合物とアモルファス合金の磁性

20 面体構造を持つことが明らかとなった Co 系 20 面体クラスター合金について磁化測定を行った。各試料の磁化曲線は、結晶化合物では立方晶系のた

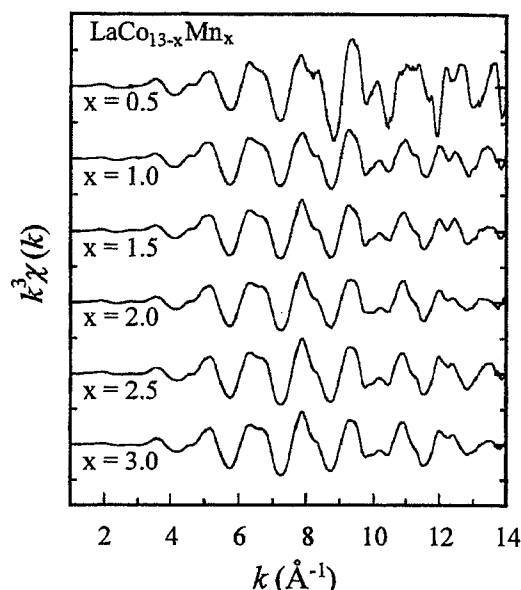


Fig.1 $\text{LaCo}_{13-x}\text{Mn}_x$ 化合物の k 空間における XAFS スペクトル

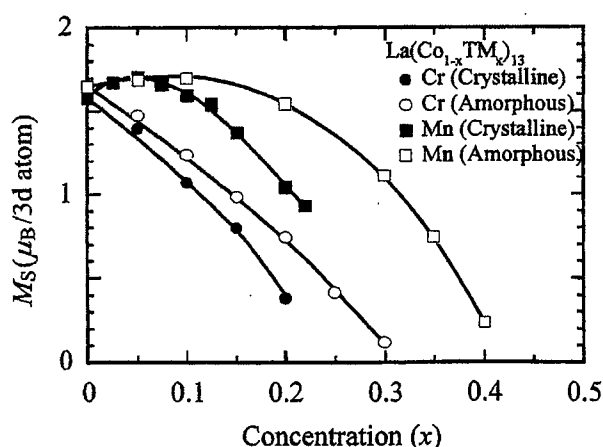


Fig.2 $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{TM}_x)_{13}$ (TM=Cr, Mn)の磁気モーメントの組成依存性

め結晶磁気異方性が小さく、また、アモルファス合金では結晶磁気異方性の欠如により、飽和性のよい曲線を示す。LaCo₁₃ 化合物とアモルファス合金は、ともに磁気モーメント、キュリー温度、スピン波分散係数が高く、強磁場磁化率が非常に小さいことから、強い強磁性の特徴を示す。それぞれの値を比較すると、キュリー温度、磁気モーメントなどの強磁性パラメータは、アモルファス合金の方が大きく、強磁性がより安定化することを示している。これは、アモルファス構造の揺らぎに関連して常磁性 3d バンドのフェルミ・レベルがシフトして状態密度が上昇することに起因している。この傾向は Cr や Mn で置換した結晶化合物やアモルファス合金についても同じである。

Fig. 2 は、La(Co_{1-x}Cr_x)₁₃、La(Co_{1-x}Mn_x)₁₃ 化合物およびアモルファス合金の磁気モーメントの組成依存性を示す。La(Co_{1-x}Cr_x)₁₃ では、 M_s は Cr 濃度に対して急激に減少するが、La(Co_{1-x}Mn_x)₁₃ 化合物およびそのアモルファス合金は極大を示す。これら合金は同じ 20 面体クラスター局所構造を持つため、磁気モーメントの差異は構造に由来した変化ではないと考えられる。そこで Magnetic valence モデルを適用すると、La(Co_{1-x}Cr_x)₁₃ 化合物や La(Co_{1-x}Fe_x)₁₃ 化合物は強い強磁性を示す領域にプロットされる⁹⁾。一方、La(Co_{1-x}Mn_x)₁₃ 化合物は $x > 0.075$ で弱い強磁性の領域にプロットされることから、バンド構造の変化が生じていることが推測される。以上の理由より、バンド構造の情報を得るため、それぞれの強磁性パラメータの変化について検討した。

●La(Co_{1-x}Cr_x)₁₃ 化合物およびアモルファス合金の磁氣的性質

Fig. 3 に示す強磁場磁化率 χ_{hf} は、すべての組成で 1×10^{-5} (emu/g Oe) 程度と小さい。遍歴電子磁性において、強磁場磁化率は次式で与えられる。

$$\frac{n\mu_B^2}{\chi_{hf}} = \frac{n}{4} \left(\frac{1}{N(E_{F\uparrow})} + \frac{1}{N(E_{F\downarrow})} \right) - k\theta' \quad (1)$$

ここで、 $N(E_{F\uparrow})$ 、 $N(E_{F\downarrow})$ は Up-spin、Down-spin バンドのフェルミ・レベルでの状態密度であり、 n は電子数である。 θ' は分子場の大きさに相当する特性温度である。この関係式から、強磁場磁化率はフェルミ・レベルの状態密度の変化を反映する値であることがわかる。強い強磁性のバンドでは、Up-spin にホールがほとんどなく、強磁場によるスピンの反転は生じにくい。Cr 高濃度においても強磁場磁化率が小さいことは、フェルミ・レベル付近のバンドが強い強磁性の状態を保持していることを表す。

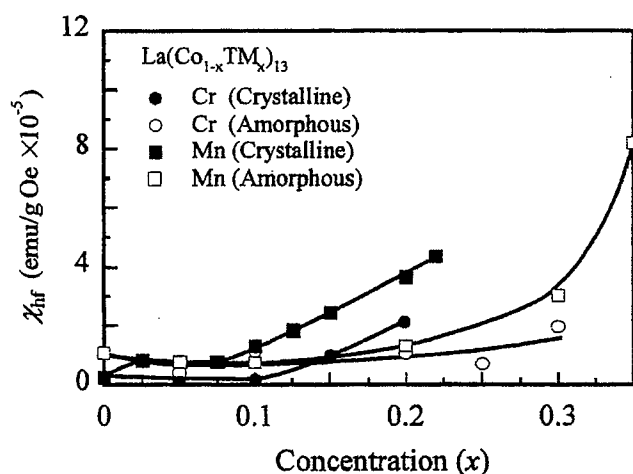


Fig.3 La(Co_{1-x}TM_x)₁₃ (TM=Cr, Mn)の強磁場磁化率の組成依存性

La(Co_{1-x}Cr_x)₁₃ のキュリー温度は Cr 濃度と共に単調かつ急激に低下する。これは、組成の変化に対して交換相互作用が単調に減少することを示している。また、スピン波分散係数も同様に Cr 濃度に比例して単調に減少する。

遍歴電子磁性では、スピン波分散係数とキュリー温度の関係は次式で表される¹¹⁾。

$$D = k_B T_C a^2 f(n) \quad (2)$$

ここで、 $f(n)$ はバンド構造を反映して決定される 1 原子当たりの電子数である。 $f(n)$ が組成に対して変化しない場合、つまり組成によりフェルミ・レベル以下のバンド構造が変化しない場合には、 D と T_C

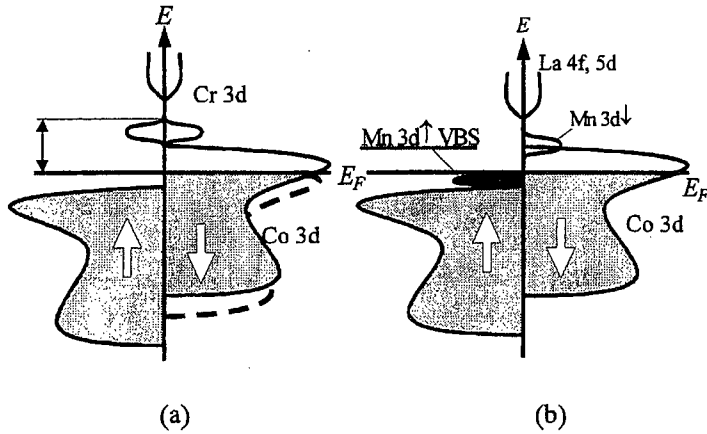


Fig. 4 (a)La(Co_{1-x}Cr_x)₁₃、(b)La(Co_{1-x}Mn_x)₁₃ のバンド構造の模式図

は比例関係となり、 D / T_c 一定が導かれる。これは、非磁性の Al で置換した化合物で見られる特徴である。La(Co_{1-x}Cr_x)₁₃ においても、同様に D / T_c が一定であることから、Cr の磁気モーメントがほぼゼロであることを示唆している。

Fig. 4 に磁化測定結果から推測されるバンド構造の模式図を示す。図中(a)に示すように、LaCo₁₃ の Co を価数差の大きい Cr で置換したとき、Cr の 3d バンドはフェルミ・レベルより高エネルギー側に位置する。しかし、Cr 濃度の増加に伴い、3d バンドは Co 3d バンドと混成するため、

結果的に電子は Co の 3d Up-spin バンドのホールへ移り、強磁性状態が単調に弱まる。しかし Cr の 3d バンドはフェルミ・レベル付近の状態密度にほとんど影響しないため、強い強磁性の性質を保つことになる。

●La(Co_{1-x}Mn_x)₁₃ 化合物およびアモルファス合金の磁氣的性質

Cr 置換した合金では、強磁性状態が単調に弱まるのに対して、Mn 置換した合金では以下の特徴的な変化が見られた。Fig. 2 で示す磁気モーメントは、Mn 低濃度で極大を示すのに対して、キュリー温度は Mn 濃度の増加とともに単調に低下する。

Fig. 3 に示す強磁場磁化率は、結晶化合物で $x < 0.075$ 、アモルファス合金で $x < 0.20$ の範囲で強い強磁性と同程度の値を保っているが、Mn 高濃度ではその値を急激に上昇させる。強磁場磁化率がフェルミ・レベルの状態密度の大きさを反映することから、Mn 高濃度域では Up-spin バンドにホールが生じたことが推測できる。一方、スピン波分散係数は、Mn 置換によって急激に減少するため、 D/T_c の値は減少する。そのため D/T_c は直線関係になく、式 (2) では $f(n)$ が変化するため説明することができない。

D と状態密度 $\rho(E)$ の関係について、Wakoh は還元ブリルアンゾーン中の $E(k)$ 一定の表面積分である $M(E)$ を用いて次式を導いたⁱⁱⁱ⁾。

$$D = \frac{1}{6\delta n} \left[M(E_{F\uparrow}) + M(E_{F\downarrow}) - \frac{1}{\Delta} \int_{E_{F\downarrow}}^{E_{F\uparrow}} M(E) dE \right] \quad (3)$$

$$M(E) = \frac{V_0}{8\pi^3} \sum_{v=1}^n \int^S |\nabla_k E_v(k)| dS \quad (4)$$

ここで、 Δ 、 V_0 はそれぞれ交換分裂、単位体積である。また、 n は電子数を、 δn は Up-spin 数と Down-spin 数の差を表し、演算子 ∇_k は $\nabla_k = (\partial/\partial k_x, \partial/\partial k_y, \partial/\partial k_z)$ である。(4) 式は状態密度を導出する式と逆数の関係である。よって D は $M(E)$ と比例し、Up-spin と Down-spin 両バンドのフェルミ・レベル間の状態密度の大きさと反比例することになる。Mn 置換による D の減少は、Mn 低濃度におけるフェルミ・レベル間の $\rho(E)$ の上昇を意味している。

これら磁氣的性質の変化を説明するため、Fig. 4(b) のバンド構造の模式図を用いる。Mn と Co との価数差は、Rigid band モデル的变化をする La(Co_{1-x}Fe_x)₁₃ と化合物中の Fe より大きい。そのため、Mn 3d バンドは

フェルミ・レベル付近に位置することから、仮想束縛状態を形成する。この状態には、クーロン・エネルギーを減少させるため、同じ向きの Spin のみが占有する。これにより磁気モーメントは上昇し、Up-spin と Down-spin 両バンドのフェルミ・レベル間の状態密度も増加する。これは、(3)、(4)式の関係からスピン波分散係数の減少に対応する。Mn 高濃度では、フェルミ・レベルが減少して、Mn 3d バンドはフェルミ・レベルと交差して弱い強磁性的なバンド構造へ変化する。これは強磁場磁化率の変化に対応している。

【結論】

LaCo₁₃ 20 面体クラスター合金は強い強磁性を示す。その Co の一部を Cr および Mn で置換した La(Co_{1-x}Cr_x)₁₃、La(Co_{1-x}Mn_x)₁₃ 化合物およびアモルファス合金について構造解析および磁化測定を行い、20 面体クラスター構造の保持、置換元素の強磁性状態への影響に注目して研究を行った。その結果、結晶およびアモルファス両状態で 20 面体クラスター構造の局所構造を持ち、Mn 置換原子は 20 面体クラスターの頂点サイトを占有してことが明らかになった。Cr も同様のサイトを占有すると推測される。アモルファス合金の磁気的性質はフェルミ・レベルの状態密度の変化と関連して結晶よりも安定な強い強磁性を示す。Co を価数差が大きい Cr で置換すると、Cr のバンドはフェルミ・レベルより上に現れてキュリー温度などが低下するが、バンド構造上、強い強磁性を保つ。一方、フェルミ・レベルに近い 3d Mn バンドは仮想束縛状態を形成してバンド構造が変化すると仮定すると、磁気的性質が説明されることが明らかになった。

【参考文献】

- i) S.G. Kim and K. Fukamichi, *J. Alloys Comp.*, **244** (1996) 146.
- ii) A. Katsuki and E.P. Wohlfarth, *Proc. Roy. Soc.*, **295**(1966)182.
- iii) S. Wakoh, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **30**(1971)1068.

論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	浅田 格
論文題目	NaZn ₁₃ 型 Co 系結晶およびアモルファス合金の構造と磁氣的性質
論文審査及び 学力確認担当者	主査 教授 深道 和明 教授 早稻田 嘉夫 教授 松原 英一郎
論文審査結果の要旨	
<p>遷移金属・合金の磁氣的性質は局所原子構造に非常に敏感であり、結晶およびアモルファス状態の磁性を比較検討することは重要である。本研究は、電子状態がバンド構造上、比較的簡単な強い遍歴電子強磁性を示す Co 系合金において、20 面体クラスター局所構造を持つ LaCo₁₃ が強い強磁性を示すことに注目し、反強磁性元素である Cr および Mn の影響について議論したもので、本論文は 5 章で構成されている。</p> <p>第 1 章は序論であり、研究の背景および目的を述べている。</p> <p>第 2 章は実験方法であり、試料作製、構造および磁性の測定・解析方法をまとめている。</p> <p>第 3 章では La(Co_{1-x}Cr_x)₁₃、La(Co_{1-x}Mn_x)₁₃ 化合物およびアモルファス合金の構造解析の結果をまとめ、議論している。構造解析の結果において、Cr および Mn で置換した結晶化合物は、それぞれ $x \leq 0.20$ および $x \leq 0.22$ の組成範囲で 20 面体クラスターを含む NaZn₁₃ 型構造を保持することを確認している。また、アモルファス合金は、2 元合金の場合と異なり、結晶と同様の 20 面体クラスター局所構造を有することを明らかにしている。さらに、Mn 置換原子位置について XAFS スペクトル解析を行った結果、組成に依存せず 20 面体クラスターの頂点サイトを占有することを確認し、これらの結果から、20 面体クラスターを有する化合物およびアモルファス合金は、その磁氣的性質を同じ局所環境下で比較することができることを明らかにしている。</p> <p>第 4 章では La(Co_{1-x}Cr_x)₁₃、La(Co_{1-x}Mn_x)₁₃ の磁氣的性質について議論している。これら組成のアモルファス合金は、結晶化合物よりもキュリー温度が上昇し強磁性がより安定化されることを確認している。これは、フェルミ・レベルの状態密度の増加に起因すると結論している。置換元素の影響について、Co の一部を価数差が大きい Cr で置換した場合には、磁気モーメントやキュリー温度など強磁性的性質が急激に弱まるが、そのバンド構造は、Cr の 3d バンドがフェルミ・レベルより上に離れて位置するため、強い強磁性の特徴を保つことを明らかにしている。一方、Mn で置換した合金では、組成依存性において磁気モーメントが極大を示し、Mn のバンドがフェルミ・レベル付近に位置して Friedel の仮想束縛状態となり、クーロンエネルギーを減少させるために同じ方向のスピンのこの状態を占有して磁気モーメントが上昇するとして説明している。</p> <p>第 5 章は総括であり、結論をまとめている。</p> <p>本論文は、原子構造が変化しない 20 面体クラスター合金を用いて強い強磁性への影響を研究した結果、Co と置換元素との価数差に依存するバンドとフェルミ・レベルの相対位置により、磁氣的性質が変化することを明らかにしている。</p> <p>よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。</p>	
論文審査結果の要旨	
<p>平成 14 年 12 月 16 日、審査委員ならびに関係教官出席のもとに、学力確認のための試問を行った結果、本人は材料物性学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを確認した。</p> <p>なお、英学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であることを認めた。</p>	

審査結果の要旨

遷移金属・合金の磁氣的性質は局所原子構造に非常に敏感であり、結晶およびアモルファス状態の磁性を比較検討することは重要である。本研究は、電子状態がバンド構造上、比較的簡単な強い遍歴電子強磁性を示す Co 系合金において、20 面体クラスター局所構造を持つ LaCo_{13} が強い強磁性を示すことに注目し、反強磁性元素である Cr および Mn の影響について議論したもので、本論文は 5 章で構成されている。

第 1 章は序論であり、研究の背景および目的を述べている。

第 2 章は実験方法であり、試料作製、構造および磁性の測定・解析方法をまとめている。

第 3 章では $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x)_{13}$ 、 $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_{13}$ 化合物およびアモルファス合金の構造解析の結果をまとめ、議論している。構造解析の結果において、Cr および Mn で置換した結晶化合物は、それぞれ $x \leq 0.20$ および $x \leq 0.22$ の組成範囲で 20 面体クラスターを含む NaZn_{13} 型構造を保持することを確認している。また、アモルファス合金は、2 元合金の場合と異なり、結晶と同様の 20 面体クラスター局所構造を有することを明らかにしている。さらに、Mn 置換原子位置について XAFS スペクトル解析を行った結果、組成に依存せず 20 面体クラスターの頂点サイトを占有することを確認し、これらの結果から、20 面体クラスターを有する化合物およびアモルファス合金は、その磁氣的性質を同じ局所環境下で比較することができることを明らかにしている。

第 4 章では $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x)_{13}$ 、 $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_{13}$ の磁氣的性質について議論している。これら組成のアモルファス合金は、結晶化合物よりもキュリー温度が上昇し強磁性がより安定化されることを確認している。これは、フェルミ・レベルの状態密度の増加に起因すると結論している。置換元素の影響について、Co の一部を価数差が大きい Cr で置換した場合には、磁気モーメントやキュリー温度など強磁性的性質が急激に弱まるが、そのバンド構造は、Cr の 3d バンドがフェルミ・レベルより上に離れて位置するため、強い強磁性の特徴を保つことを明らかにしている。一方、Mn で置換した合金では、組成依存性において磁気モーメントが極大を示し、Mn のバンドがフェルミ・レベル付近に位置して Friedel の仮想束縛状態となり、クーロンエネルギーを減少させるために同じ方向のスピンの状態を占有して磁気モーメントが上昇するとして説明している。

第 5 章は総括であり、結論をまとめている。

以上要するに本論文は、原子構造が変化しない 20 面体クラスター合金を用いて強い強磁性への影響を研究した結果、Co と置換元素との価数差に依存するバンドとフェルミ・レベルの相対位置により、磁氣的性質が変化することを明らかにしている。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。